

Method for growth of gallium nitride monomorph using fused salt method

Patent number: CN1288079
Publication date: 2001-03-21
Inventor: CHEN XIAOLONG (CN); CAO YONGGE (CN); LAN YUCHENG (CN)
Applicant: CHINESE ACAD PHYSICS INST (CN)
Classification:
- **international:** C30B29/36; C30B9/10
- **European:**
Application number: CN19990119067 19990914
Priority number(s): CN19990119067 19990914

Abstract of CN1288079

A process for growing monocrystal of gallium nitride by fused salt method includes choosing flux which has a certain solubility to gallium nitride, that is, lithium or lithium-contained compound, proportionally mixing it with raw materials, and growing GaN monocrystal at 68-900 deg.C and 0.5-10 atm. Its advantages include simple equipment and low cost.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99119067. X

[45] 授权公告日 2003 年 7 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 1113987C

[22] 申请日 1999.9.14 [21] 申请号 99119067. X

[71] 专利权人 中国科学院物理研究所

地址 100080 北京市 603 信箱

[72] 发明人 陈小龙 曹永革 兰玉成 许燕萍

许 涛 梁敬魁 陆坤权 蒋培埴

俞育德

审查员 周家成

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 1 页

[54] 发明名称 一种利用熔盐法生长氮化镓单晶的方法

[57] 摘要

本发明涉及利用熔盐法生长氮化镓单晶的方法。本发明通过选择对氮化镓有一定溶解度的助熔剂，即锂单质或含锂化合物，与原料按一定比例混合，即可在较低温度(680-900℃)及常压(0.5-10个大气压)下按常规方法(如缓慢降温法)进行GaN单晶的生长。本发明设备简单、原料价廉，成本低，可进行大规模生产。

1、一种利用熔盐法生长氮化镓单晶的方法，其特征在于：
包括以下步骤：

- (1) 将原料、坩埚放入绝氧、干燥的真空手套箱中，使该手套箱的真空度达到 1 Pa 以下，原料为高纯金属镓、粉体氮化镓及锂单质或含锂化合物助熔剂；
- (2) 在真空手套箱中按一定比例称取原料放入坩埚中，比例为：助熔剂中的 Li 元素或 Li 离子:Ga 或 Ga 离子 = $12:1\sim 1:9\text{ (mol)}$ ；
- (3) 将坩埚迅速放入干燥的熔盐炉内；
- (4) 抽高真空至 10^{-3} Pa ，然后充以 $0.5\sim 10$ 大气压的高纯 N_2 气或 NH_3 气；
- (5) 将体系缓慢升温至 $680\text{--}900^\circ\text{C}$ ，进行一定时间(2-7天)的晶体生长；
- (6) 迅速冷却至室温，将坩埚取出，以蒸馏水浸泡、清洗产物，烘干后即可得到无色透明的六方片状 GaN 体单晶。

2、按权利要求 1 所述的利用熔盐法生长氮化镓单晶的方法，其特征在于：所述的原料高纯金属镓和粉体氮化镓，还可以单独使用。

3、按权利要求 1 所述的利用熔盐法生长氮化镓单晶的方法，其特征在于：所述的助熔剂还可以是锂的化合物，即 Li_3N 、 Li_3GaN_2 或 LiGa 。

4、按权利要求 1、3 所述的利用熔盐法生长氮化镓单晶的方法，其特征在于：助熔剂还可以是两种或几种同时使用，其中锂元素或锂离子与原料中镓或镓离子的摩尔比不变。

5、按权利要求 1 所述的利用熔盐法生长氮化镓单晶的方法，其特征在于：所用坩埚材料为 W、Mo 或 Al_2O_3 。

6、按权利要求 1 所述的利用熔盐法生长氮化镓单晶的方法，其特征在于：其中步骤（5）的晶体生长方式可以是已知的缓慢降温法，顶部籽晶法，温度梯度法，坩埚旋转法，籽晶旋转法和溶剂挥发法。

一种利用熔盐法生长氮化镓单晶的方法

本发明涉及一种生长单晶的方法，特别是涉及一种利用熔盐法生长GaN单晶的方法。

氮化镓(GaN)是一种优异的宽带隙半导体材料，室温下其带隙宽为3.4eV，是制做蓝、绿发光二极管(LED)和激光二极管(LD)的理想材料。这类光源在高密度光信息存储、高速激光打印、全色动态高亮度光显示、固体照明光源、信号探测、光通讯等方面有着广阔的应用前景和巨大的市场潜力。其特有的带隙范围、优良的光学、电学性质和良好的化学稳定性使之在大功率、高温、高频电子器件以及特种半导体器件等领域有着广泛的应用前景。当前，对以GaN为代表的第三代半导体材料及其器件的研制和开发，已成为全球高技术领域及相应经济领域里的一个激烈竞争的热点。

目前，随着异质外延技术的发展，已制备出具有商业价值的以GaN为基础的III族氮化物的蓝光LED产品(文献1: S. Nakamura, *Science* 281, 956 (1998))。但由于所选衬底与GaN薄膜的晶格失配等问题，使之无法用于制备高质量、高效率的激光二极管(LD)。作为GaN薄膜的理想衬底，GaN晶体无疑是首选材料。同时，研制新一代大功率集成电路也迫切需要GaN体单晶材料。

然而，由于 GaN 在常压下的理论熔点高达 2500℃，而它在 900℃时即分解，因此，很难采用通常的从 GaN 熔体中生长大尺寸 GaN 单晶的方法。截止目前为止，国际上只有一例较为成功的报道（文献 2: Porowski et al., Journal Crystal Growth 178 (1997) 174-188），系波兰 Porowski 等人所报道的在 15-20kbar 和 1300-1600℃条件下生长出面积为 1cm² 左右，厚约为 0.5mm 的 GaN 单晶。但长出的晶体完整性较差，晶体质量尚有待改善；另一方面，由于设备复杂、生长条件苛刻，使之难以得到推广，也无法满足将来批量生产的要求。另外，日本 Yamane 等人（文献 3: H. Yamane et al., Journal Crystal Growth 186 (1998) 8-12）利用 Na 助熔剂方法在 750℃以及 100 大气压的氮气压力下保温 100h，在高压容器中制备出了不规则的小尺寸 GaN 单晶（直径约在 0.4-0.7mm 左右）。

本发明的目的在于克服已有技术的缺点和不足，通过选择一类能够溶解 GaN 的助熔剂，在低温常压下进行 GaN 单晶生长，从而生长出较大尺寸（~Φ5mm）、具有实用价值的 GaN 单晶。本发明成本低廉、设备简单、易于推广、可进行大规模生产。

本发明的目的是这样实现的：

本发明选择合适的助熔剂将 GaN 晶体生长的温度降低到其分解温度以下进行生长，同时，GaN 在这种助熔剂中的溶解度随温度的变化而变化。所选择的助熔剂是对 GaN 有一定的溶解度的 Li

单质或含 Li 的化合物(如 Li_3N 、 Li_3GaN_2 、 LiGa)，可以是一种或几种同时使用。

包括以下步骤：

- 1，将原料、坩埚(如 Al_2O_3 、W、Mo 坩埚)放入绝氧、干燥的真空手套箱中，使该手套箱的真空中度达到 1 Pa 以下，原料为高纯金属镓、氮化镓及助熔剂，其中高纯金属镓和粉体氮化镓可以单独使用，也可以同时使用；
- 2，在真空手套箱中按一定比例称取原料放入坩埚中，比例为：助熔剂中的 Li 元素或 Li 离子:Ga 或 Ga 离子 = 12:1~1:9 (mol)；
- 3，将坩埚迅速放入干燥的熔盐炉内；
- 4，抽高真空至 10^{-3} Pa，然后充以 0.5~10 大气压的高纯 N_2 气或 NH_3 气，以作为保护气氛，并同时提供部分氮源；
- 5，将体系缓慢升温至 680~900 °C，进行一定时间(2~7 天)的晶体生长(如采用顶部籽晶法、温度梯度法、坩埚旋转法、籽晶旋转法、和缓慢降温法等)；
- 6，迅速冷却至室温，将坩埚取出，以蒸馏水浸泡、清洗产物，烘干后即可得到无色透明的六方片状 GaN 体单晶(尺寸~ ϕ 5mm)，X—射线物相鉴定表明，产物为纯 GaN 相，无任何杂质。

本发明可在低于 1000 °C 及在 0.5~10 个大气压的条件下进行 GaN 单晶的生长，且设备简单、原料价廉，可以低成本的方式进行大规模的生产。

下面结合附图及实施例对本发明做进一步说明：

图 1 是本发明生长出的氮化镓单晶及自发形核的 GaN 粉末的 X—射线衍射谱线，

图 2 是本发明生长出的氮化镓单晶的实物照片。

实施例 1

将原料、坩埚放入一真空干燥手套箱中，使该手套箱的真空中度达到 1 Pa 以下；在真空手套箱中称取 24g 的高纯金属 Ga 与 64g 的 Li_3N 和 8g 的 GaN 粉末放入到 $\phi_{\text{内}}=30\text{mm}$, $H=60\text{mm}$ 的 W 坩埚中；将坩埚迅速放入干燥的熔盐炉内；抽高真空至 10^{-3}Pa ，然后充以 0.5 大气压的高纯 N_2 ，缓慢升温至 900℃；在此温度下保温 10 小时后，以 5℃/h 的速度缓慢降温至 600℃，然后迅速冷却至室温。将坩埚取出，以蒸馏水浸泡、清洗产物，烘干后，即可得到直径达 3mm 的六方片状 GaN 单晶。

实施例 2

与实施例 1 相似，将原料、坩埚放入一真空干燥手套箱中，使该手套箱的真空中度达到 1 Pa 以下；在真空手套箱中称取 30g 的 GaN、30g 的 Li_3N 和 6g 的金属 Li 放入到 $\phi_{\text{内}}=30\text{mm}$, $H=60\text{mm}$ 的 Al_2O_3 坩埚中；将坩埚迅速放入干燥的熔盐炉内；抽高真空至 10^{-3}Pa ，然后充以 0.8 大气压的高纯 N_2 ，缓慢升温至 880℃；在坩埚底部通以流动 N_2 气，控制 N_2 气流量，使坩埚底部温度比中部样品所在位置的温度约低 60℃，在此温度下保温 10 小时后，以 2.5℃/h 的速度缓慢降温至 620℃，然后迅速冷却至室温。将坩埚取出，以

蒸馏水浸泡、清洗产物，烘干后，即可得到直径大于 3mm GaN 体单晶。

实施例 3

与实施例 1 相似，将原料、坩埚放入一真空干燥手套箱中，使该手套箱的真空度达到 1 Pa 以下；在真空手套箱中称取 40g 的 GaN 粉末与 10g 的 Li_3N 放入到 $\phi_{\text{内}}=30\text{mm}$, $H=60\text{mm}$ 的 Mo 坩埚中；将坩埚迅速放入干燥的熔盐炉内；抽高真空至 10^{-3} Pa, 然后充以 10 大气压的高纯 N_2 ，缓慢升温至 760℃；在坩埚底部通以较冷的流动 N_2 气，控制 N_2 气流量，使坩埚底部温度比样品所在位置的温度约低 80℃。同时以 30 转/min 的速度旋转坩埚。在此温度下保温 10 天，然后迅速冷却至室温。将坩埚取出，以蒸馏水浸泡、清洗产物，烘干后，即可得到直径大于 5mm 的 GaN 体单晶。

实施例 4

与实施例 1 相似，将原料、坩埚放入一真空干燥手套箱中，使该手套箱的真空度达到 1 Pa 以下；在真空手套箱中称取 30g 的 Li_3GaN_2 、12g 的 LiGa 和 10.5g 的 GaN 粉末放入到 $\phi_{\text{内}}=30\text{mm}$, $H=60\text{mm}$ 的 W 坩埚中；将坩埚迅速放入干燥的熔盐炉内；在坩埚顶部放一 GaN 粒晶；抽高真空至 10^{-3} Pa, 然后充以 1 大气压的高纯 N_2 ，缓慢升温至 860℃；在坩埚上部与籽晶对应的位置通以流动 N_2 气，控制 N_2 气流量，使坩埚上部温度比样品所在位置的温度约低 60℃；同时对坩埚进行周期性的加速和减速旋转，以达到搅拌均匀的目的；在此温度下保温 10 小时后，将籽晶置于液相面上，旋转籽晶；以 $2.5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的速度缓慢降温至 620℃；然后迅速冷却至

室温。将坩埚取出，以蒸馏水浸泡、清洗产物，烘干后，即可得到直径大于 5mm 的 GaN 体单晶。

实施例 5

将原料、坩埚放入一真空干燥手套箱中，使该手套箱的真空度达到 1 Pa 以下；在真空手套箱中称取 100g 的高纯金属 Ga、50g 的 GaN 与 26g 的 Li_3N 放入到 $\phi_{\text{内}}=30\text{mm}$, $H=60\text{mm}$ 的 W 坩埚中；将坩埚迅速放入干燥的熔盐炉内；抽高真空至 10^{-3} Pa, 然后充以 0.5 大气压的高纯 NH_3 气，缓慢升温至 680℃；在此温度下保温 10 小时后，以 2℃/h 的速度缓慢降温至 600℃；然后迅速冷却至室温。将坩埚取出，以蒸馏水浸泡、清洗产物，烘干后，即可得到直径大于 3mm 的 GaN 体单晶。

实施例 6

将原料、坩埚放入一真空干燥手套箱中，使该手套箱的真空度达到 1 Pa 以下；在真空手套箱中称取 8g 的高纯金属 Ga 与 20g 的 Li 和 12g 的 GaN 粉末放入到 $\phi_{\text{内}}=30\text{mm}$, $H=60\text{mm}$ 的底部为 V 形的 W 坩埚中；将坩埚迅速放入干燥的熔盐炉内；抽高真空至 10^{-3} Pa, 然后充以 1 大气压的高纯 N_2 ，缓慢升温至 860℃；在此温度下保温 100 小时，进行溶剂挥发，然后以 5℃/h 的速度降温至 600℃，然后迅速冷却至室温。将坩埚取出，以蒸馏水浸泡、清洗产物，烘干后，即可得到六方片状直径大于 5mm 的 GaN 单晶。

应该指出，上述的实施例只是用六个具体的实例来说明本发明，它不应是对本发明的限制。同时，熟悉该技术的都知道，在

本发明基础上，对本发明所进行的在文中没有描述的各种改进均在本专利保护范围。

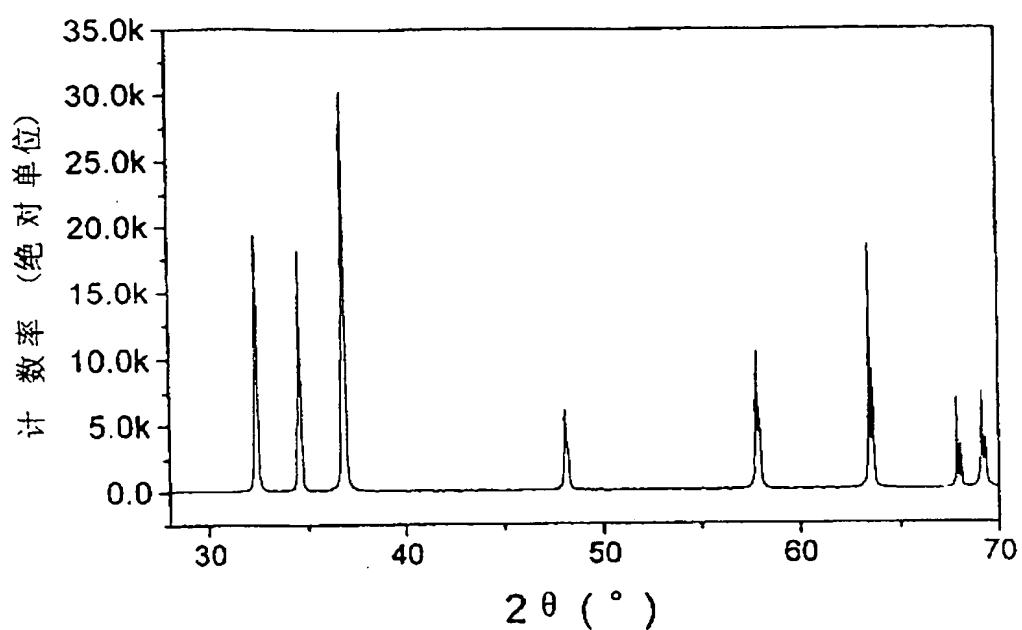


图 1

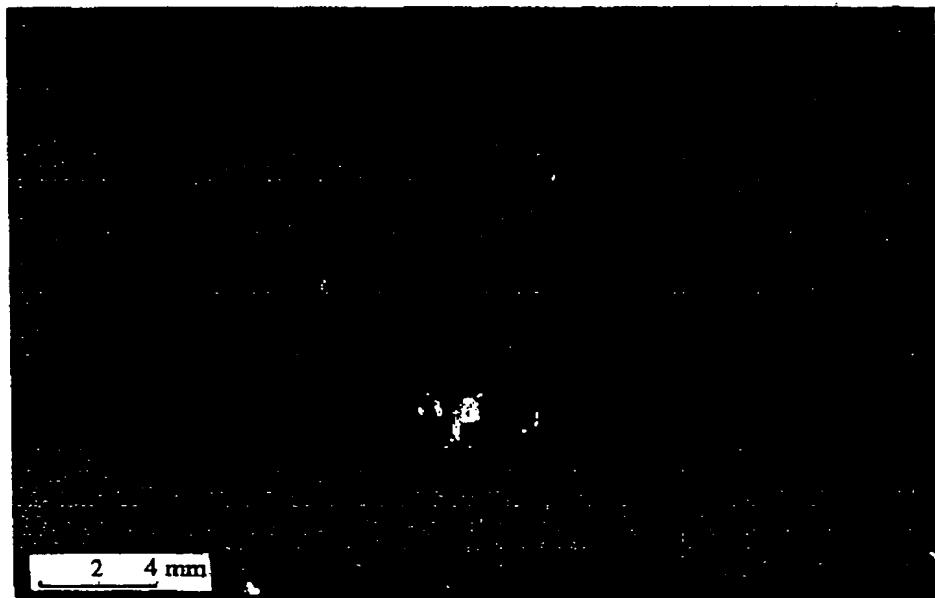


图 2